

황동석을 이용한 제련 실험 및 부산물의 분석 연구*

The Smelting Experiment Using Chalcopyrite and Analysis Study of By-products

윤용현 (Yun, Yong-Hyun)**, 조남철 (Cho, Nam-Chul)***,
윤대식 (Yoon, Dae-Sik)****, 장수비 (Jang, Su-Bi)*****,
정영상 (Jeong, Yeong-Sang)*****, 이은철 (Lee, Eun-Cheul)*****

◁ 목 차 ▷

- | | |
|----------------|------------|
| 1. 서론 | 4. 연구결과 |
| 2. 황동석 제련 실험 | 5. 고찰 및 결론 |
| 3. 연구대상 및 연구방법 | <참고문헌> |

< 초 록 >

국내에서는 아직까지 전통 방식에 따른 동제련 실험이 이루어진 적이 없다. 본 연구에서는 일본에서 시행된 실험을 참고하여 황동석 제련 실험을 시행하였으며, 각 단계별 부산물을 과학적으로 분석하여 제련 실험을 검토하였다. 제련 실험의 재료 및 부산물은 WD-XRF, SEM-EDS 분석을 통해 성분분석 및 미세조직을 분석하였다. WD-XRF 분석 결과, 황동석의 황 성분은 35.99%로 높았으며 이를 제거하기 위해 배소 작업을 시행하였다. 배소 후 20.63%로 황 성분이 감소하였으나 그 차가 크지 않으므로 배소 작업이 제대로 이루어지지 않았음을 확인하였다. 유출재와 노내재에 대한 금속현미경 및 SEM-EDS 분석 결과, 유출재와 노내재 모두에서 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 분석시료는 모두 유리질 바탕에 밝은 색의 구리로 추정되는 물질이 확인되었으며, EDS를 통해 구리로 추정되는 물질의 성분을 측정한 결과 구리와 철, 황이 혼합되어 있는 산화물질로 확인되었다. 본 연구에서 시행된 황동석 제련

* 본 연구는 한국연구재단 기초연구과제 일반연구자지원사업(보호분야) “금속(청동·황동) 전통 주조, 가공기술 및 응용기술연구(2013.11~2014.10)”의 지원을 받아 수행되었음.

** 국립중앙과학관 교육문화과(yhyun@msip.go.kr)

*** 국립공주대학교 문화재보존과학과(nam1611@kongju.ac.kr)

**** 국립중앙과학관 연구진흥과(sijak@msip.go.kr)

***** 국립공주대학교 문화재보존과학과(dryicev@hotmail.com)

***** 국립중앙과학관 연구진흥과(ysjolie@hanmail.net)

***** 고대제철기능전승자(fecheul@naver.com)

접수일: 2014년 12월 3일 최초심사일: 2014년 12월 10일 심사완료일: 2014년 12월 24일

실험은 매트 형성 과정까지 이루어진 것으로 보이며 실험을 통해 얻은 매트에는 여전히 황과 철 성분이 다량 포함되어 있으므로 동을 얻기 위해서는 추가적으로 매트의 배소, 환원, 슬래그 형성 등의 과정이 필요하다.

要語: 황화동, 황동석, 배소, 동제련, 슬래그, WD-XRF, SEM-EDS

<ABSTRACT>

Copper smelting experiments according to the traditional method have never been performed in Korea. In this study, we performed a smelting experiment using chalcopyrite refer to experiments conducted in Japan. In order to verify the experiment, analytical methods such as WD-XRF, SEM-EDS are used to give chemical composition and microstructure of by-products and materials used in the experiment. WD-XRF results show that sulfur content of chalcopyrite was high, so the roasting process was performed in order to remove it. After roasting, sulfur content of chalcopyrite decreased from 35.99% to 20.63%, but the decreasing amount was not large, so the roasting did not work properly. Metallurgical microscope and SEM-EDS analysis results show that tap slags and furnace bottom slags were similar. Both slags were glassy and small grains that look like copper have been identified. Through the EDS analysis, the small grains included a large amount of sulfur, iron and copper content so it was matte. The analysis results show that a matte obtained through this smelting experiment. The matte included a large amount of sulfur and iron content, so that there is a need for additional processes such as roasting of the matte, reduction, slagging and refining to obtain copper.

Key words: Sulphidic Ore, Chalcopyrite, Copper smelting, Slag

1. 서론

우리나라에서 청동기시대가 구체적으로 언제부터 시작되었는가에 대해 고고학 및 야금학자들 사이에 일치된 견해는 없다. 또한 청동기시대의 세부적 분기 설정에 대해서도 의견이 분분하다. 그러나 청동기와 관련하여 전기에는 외부에서 청동기 문화가 유입되었고, 후기에 들어 한국식 동검 문화 시기가 본격적으로 시작되어 청동기가 주도되었다고 보고 있다.¹⁾

국내에서 동생산과 관련된 유적은 경주 황남동 376번지 유적과 경주 동천동 유적이 있다. 두 유적에서는 청동과 관련된 도가니 및 슬래그 등이 발견된 바 있어 한반도에서 독자적으로 동제련 및 동을 가공했던 사실이 확인되고 있다.²⁾ 그러나 아직까지 동제련과 관련하여 구체적인 제련로의 구조를 알 수 있는 유적이나 유구가 발견된 적은 없으며, 전통방식에 따른 동제련 실험 또한 이루어진 적이 없다.

황동석은 황화동 광물의 일종으로 숯으로 쉽게 환원되는 산화동과는 달리 복잡한 제련 과정을 거쳐야 동을 얻을 수 있다. 자연계에 존재하는 동은 크게 자연동, 황화광 그리고 산화광의 형태로 존재하며 이 중 황화동은 자연계에 존재하는 동광석 중 대부분을 차지한다. 황화동 광물인 황동석($CuFeS_2$)은 배소, 매트 형성, 매트의 배소, 환원, 슬래그 형성 등의 과정을 거쳐야만 동을 얻을 수 있으며, 이러한 황동석의 제련 방법은 청동기시대에 이미 존재하고 있었던 것으로 알려져 있다.³⁾

1) 노태천, 『한국고대 야금기술사 연구』 (서울: 학연문화사, 2000), 92-111.

이난영, 『한국 고대의 금속공예』 (서울: 서울대학교출판문화원, 2012), 6-30.

김장석, 『청동기 시대』, 『한국 고고학 강의』 (서울: 사회평론, 2007), 74-105.

2) 권혁남, “고대 동제련에 대한 연구: 경주 동천동 유적출토 동슬래그를 중심으로,” (석사학위 논문, 국민대학교 대학원, 2001), 2-7. ; 정광용, 윤용현, 이현상, 『문화재복원제작기술』 (서울: 서경문화사, 2008).

3) Hans-Gert Bachmann, *The Identification of Slags from Archaeological Sites* (Left Coast Press, 1982).

권혁남, “고대 동제련에 대한 연구: 경주 동천동 유적출토 동슬래그를 중심으로,” (석사학위 논문, 국민대학교 대학원, 2001), 2-7. ; 정광용, 윤용현, 이현상, 앞의 책 (서울: 서경문화사, 2008).

본 연구에서는 자연계에 존재하는 동광석 중 가장 큰 비중을 차지하고 있는 황동석을 이용하여 제련 실험을 시행하였으며, 제련 과정에서 얻은 부산물을 분석하여 제련 실험 과정을 과학적으로 검토하였다.

2. 황동석 제련 실험

황동석 제련 실험 과정은 제련 재료 준비, 제련로 축조, 황동석의 배소, 황동석의 제련, 제련로 해체 및 시료 채취로 세분하여 진행하였다.

2.1 제련 재료 준비

제련 실험을 위해 황동석과 제련로 축조에 필요한 재료를 준비하였다. 현재 국내의 동광(銅鑛)은 모두 폐광된 상태이므로, 국내에서는 동 채광이 쉽지 않다. 따라서 국립문화재연구소의 협조를 구해 중국 요녕성 만보향에서 산출된 황동석($CuFeS_2$)을 확보하였다. 이 외에 제련로의 축조 및 제련 실험에 필요한 점토, 마사토, 벚짚, 연료 목탄 등을 준비하였으며, 제련로 축조를 위한 벽돌을 제작하였다. 벽돌의 재료는 점토, 마사토, 잘게 썰은 벚짚과 물을 배합하여 사용하였다. 배합한 재료를 일정 크기로 제작한 목재 틀에 채워 넣어 벽돌의 형태를 잡아 주었으며, 그늘에서 서서히 건조시켜 주었다.

2.2 제련로 축조

국내에서는 아직까지 고대 동제련로의 구조를 파악할 수 있는 유적이 발굴되지 않았으며, 구체적인 기록이 남아있지 않다. 따라서 실험에 사용된 제련로의 구조는 2006년 일본의 山口縣美東町 제21회 국민문화제 심포지엄에서 시행한 고대 동제련 복원 6차 실험사례를 참고하였으며, 제련로 축조를 위한 회의를 거쳐 제련로

구조를 계획하였다.⁴⁾

제련로를 축조하기 전, 축조 위치를 선정할 후 바닥을 너비 30cm 크기로 굴토(掘土)하였다. 구덩이는 목탄을 넣어 불을 붙인 솥으로 채웠으며 마사토를 그 위에 덮어 바닥면을 정리하였다. 제련로는 솥을 채운 구덩이 위에 벽돌을 쌓아 올려 축조하였다. 벽돌과 벽돌 사이에는 물을 섞은 마사토를 도포하여 빈틈이 없게 축조하였으며, 축조 과정에서 좌·우측에 손풀무를 연결하기 위한 송풍구를 제작하였다. 송풍구는 송풍구의 크기와 같은 목재 틀을 송풍구가 위치할 곳에 고정시켜 준 후, 주변에 점토를 쌓아 제작하였다. 정면에는 슬래그가 배출될 탕구를 너비 약 18cm 크기로 제작하였다. 벽돌을 모두 쌓아올린 후에는 제련로의 표면을 점토, 마사토, 물을 배합하여 만든 재료로 도포하여 마무리해 주었다. 축조가 완료된 제련로는 건조시키기 위하여 내부에 목탄을 장입한 후 불을 붙여 온도를 높여 주었으며, 제련 실험이 이루어질 때까지 제련로 내부의 온도를 유지시켜 주었다. 제련로의 크기는 높이 약 1m, 노벽의 두께 10~15cm이다. 좌·우측에 제작된 송풍관의 길이는 약 20cm로 지면으로부터 약 11cm 떨어져 있으며 경사각은 좌측 송풍관은 18°, 우측 송풍관은 20°이다.

2.3 황동석의 배소

제련 실험에 사용된 황동석은 황(S) 성분을 다량으로 함유하고 있으므로, 제련하는 과정에서 광석이 쉽게 환원처리 될 수 있도록 배소 작업을 시행하였다. 배소 작업은 수 cm의 크기를 가진 덩어리 동광석을 배소 가마에 넣고 공기를 보내면서 장작 또는 솥을 태워 동광석이 녹지 않는 정도의 온도로 가열하여 황동석에서 황 성분을 산화시키는 공정이다.⁵⁾ 제련에 사용된 황동석은 분말의 형태로 배소 작업을 시행하기 전 황동석과 점토, 벗짚을 태워 만든 재, 물과 함께 배합하여 덩어리 형태로 제작하였으며 일정 시간 건조시켰다. 배소 가마는 벽돌을 쌓아

4) 美東町教育委員會, “古代銅製鍊復元實驗報告書 - 第21回國民文化祭やまぐち2006: シンポジウム,” 『文化資源の活用』(美東町: 美東町教育委員會, 2006).

5) 노태천, 『한국고대 야금기술사 연구』(서울: 학연문화사, 2000), 92-111.

사각형의 형태로 제작하였으며 내부에는 목탄을 장입하여 불을 지핀 후, 온도를 높였다. 황동석 덩어리를 배소 가마 내부에 넣은 후, 하루 동안 배소 작업을 시행하였다. 배소가 완료된 황동석은 배소가마에서 꺼내 물을 뿌려 온도를 낮춰준 후, 제련을 위해 파쇄하였다.

2.4 황동석 제련

제련 실험을 시행하기 전, 제련로 내부의 온도를 측정하기 위해 탕구 반대편 노벽에 구멍을 뚫어 온도계를 설치하였다. 온도계는 노바닥으로부터 각각 10cm, 33cm 위에 두 개를 설치하였으며 제련 실험 과정 중 일정 간격으로 온도를 측정하였다. 슬래그가 배출될 탕구는 폐쇄한 후, 좌·우측의 송풍구에 손풀무를 장착하였으며 제련 연료로는 목탄을 사용하였고, 배소된 황동석과 함께 제련로 내부로 장입하였다. 목탄과 황동석의 장입 시기는 제련로 내부에 장입된 연료가 하강하여 밑으로 가라앉는 때를 기준으로 하였다. 천천히 손풀무질을 통해 송풍을 하였으며 내부에 슬래그가 차면 탕구를 개방하여 슬래그를 배출하는 과정을 수회 반복하였다. 제련 과정 중 제련로 내부의 온도 변화는 <그림 6>과 <표 1>과 같다. 최고 온도는 1170°C이며, 슬래그를 유출시키기 위해 탕구를 개폐하는 과정에서 온도의 변화가 발생하였으나 대체적으로 1050°C~1150°C 사이의 온도를 유지하였다.

2.5 제련로 해체 및 시료 채취

제련을 마치고 시료를 채취하기 위해 제련로를 해체하였다. 제련로의 해체는 탕구가 있는 남측 노벽을 먼저 제거하였으며 이 후, 탕구 반대편인 북측 노벽을 제거하는 방식으로 진행하였다. 위에서부터 벽돌을 한 칸씩 제거해 제련이 완료된 후 내부 노벽의 상태를 확인하며 제거하였다. 제련로 바닥에서 제련 후 생산물로 추정되는 노내재를 채취하였다.

황동석을 이용한 제련 실험 및 부산물의 분석 연구



점토 다지기



마사토 수비하기



점토, 마사토, 벧짚 배합하기



점토 벽돌 목틀 제작하기



목틀에 물 묻히기



목틀에 점토 채우기



목틀에서 점토 벽돌 분리하기



분리된 점토 벽돌 건조하기

<그림 1> 벽돌 제작하기



제련로 바닥면 모식도 그리기



제련로 바닥면 굴토하기



바닥면 내부 숯 불 피우기



숯 다지기



바닥면 다지기



제련로 바닥면 벽돌 쌓기



목틀로 송풍구 제작하기



제련로 벽체 세우기

<그림 2> 제련로 제작하기



<그림 3> 축조 완료된 제련로 사진



황동석 분말에 태운 벚짚 섞기



황동석 분말 덩어리 제작하기



황동석 분말 덩어리 자연건조



배소 가마 달구기



배소 가마에 황동석 덩어리 투입



배소 후 가마의 상부 모습



배소된 황동석



배소된 황동석 파쇄하기

<그림 4> 황동석 분말 배소하기

황동석을 이용한 제련 실험 및 부산물의 분석 연구



제련로에 온도계 설치하기



제련로에 손풀무 연결하기



손풀무질하기



제련로에 숯 투입하기



유출된 슬래그 모습



제련로 상부 모습

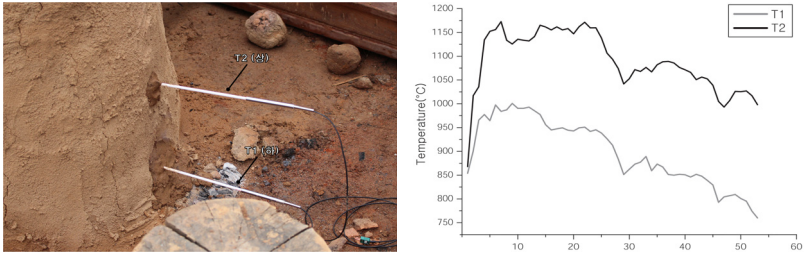


제련로 벽체 보수하기



배소된 황동석 투입하기

<그림 5> 배소된 동광석 제련하기



<그림 6> 제련로에 설치된 온도계와 온도변화 그래프

<표 1> 측정된 제련로 내부의 온도

Time	Position		Time	Position		Time	Position				
	T1(°C)	T2(°C)		T1(°C)	T2(°C)		T1(°C)	T2(°C)			
1	9:35	854	868	19	12:00	944.4	1158.1	37	14:35	851.3	1089.1
2	9:50	900.8	1017.1	20	12:05	942.9	1147	38	14:40	849.9	1085.7
3	9:55	965.9	1035.8	21	12:10	949.4	1162.1	39	15:10	851.8	1076.3
4	10:10	977.4	1134.2	22	12:15	951	1171.4	40	15:15	850.8	1071.4
5	10:15	964.6	1152.4	23	12:20	941.9	1159.5	41	15:20	846	1066.1
6	10:20	997.5	1155.9	24	12:25	945.3	1159.7	42	15:30	851.7	1050.7
7	10:30	984.1	1172.6	25	12:30	938.6	1138.4	43	15:35	847.8	1056.1
8	10:40	987.2	1133.5	26	12:55	926.5	1106.3	44	15:40	838.9	1052.3
9	10:45	1000.7	1125.7	27	13:05	912.9	1093.5	45	15:50	829.4	1039
10	10:50	990.4	1135.6	28	13:10	884.2	1074.4	46	16:10	793	1005
11	11:00	990.5	1133.6	29	13:25	851.3	1041.7	47	16:30	804.3	993.1
12	11:05	992.9	1132.1	30	13:35	862.4	1052.7	48	16:40	806.8	1006.9
13	11:10	985.3	1141.4	31	13:50	873.2	1071.8	49	16:50	809.3	1026
14	11:20	977.4	1165.1	32	13:55	877.3	1068	50	16:55	800.9	1025.5
15	11:30	955.8	1161.3	33	14:00	889.3	1076.5	51	17:05	795.3	1027
16	11:35	945	1155.3	34	14:05	859.3	1067	52	17:20	774.3	1017
17	11:40	947.3	1161.6	35	14:15	873.3	1082	53	17:35	760	998.1
18	11:45	949.4	1155.2	36	14:30	867.2	1088.2				

황동석을 이용한 제련 실험 및 부산물의 분석 연구



제련로의 해체 모습



해체된 제련로의 모습



분석용 시료채취 모습



제련로 바닥면 물질의 확대 모습



해체된 제련로 내부 모습



해체된 제련로의 바닥면 모습



제련로 바닥면에서 시료 채취



채취된 시료

<그림 7> 제련로의 해체 및 시료 채취하기

3. 연구대상 및 연구방법

3.1 연구대상

황동석 제련 실험 과정은 재료 준비, 제련로 축조, 황동석의 배소, 황동석의 제련, 제련로 해체 단계로 세분하여 진행하였으며, 각 단계별로 시료를 채취하였다. <표 2>는 분석 대상 시료의 목록과 적용된 분석방법이며 <그림 8>은 분석 대상 시료의 사진이다.

제련 재료 준비 단계에서는 배소하기 전의 황동석(No.2)과 황동석과 혼합해 사용했던 점토(No.1)를 일부 채취해 시료로 선정하였다. 황동석의 배소 단계에서는 배소된 황동석을 일부 채취해 시료로 선정하였다(No.3). 제련 단계에서는 제련 당시 유출된 슬래그를 시간대별로 분류하여 4점(No.4~7)을 시료로 선정하였으며, 제련 후에는 생산물로 추정되는 노내재 4점(No.8~11)을 분석대상으로 선정하였다.

<표 2> 분석 대상 및 분석 방법

단계	연번	시료명	적용 분석 방법		
			WD-XRF	금속현미경	SEM-EDS
재료 준비	1	점토	○	X	X
	2	황동석	○	X	X
배소	3	배소 황동석	○	X	X
제련	4	유출재 ①	○	○	○
	5	유출재 ②	○	○	○
	6	유출재 ③	○	○	○
	7	유출재 ④	○	○	○
제련로 해체	8	노내재 ①	○	○	○
	9	노내재 ②	X	○	○
	10	노내재 ③	X	○	○
	11	노내재 ④	X	○	○

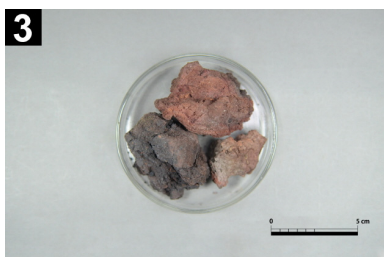
황동석을 이용한 제련 실험 및 부산물의 분석 연구



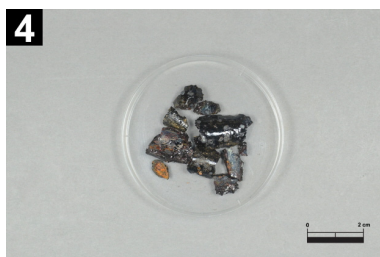
점토



황동석



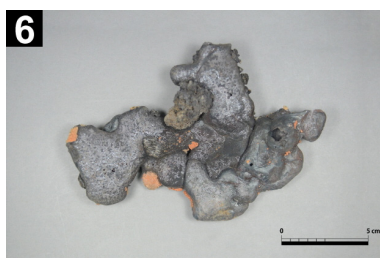
배소된 황동석



유출재 ①



유출재 ②



유출재 ③



유출재 ④



노내재 ①~④

<그림 8> 분석 대상 사진

3.2 연구방법

3.2.1 화학조성

황동석 제련 실험에서 사용된 재료와 제련 실험에서 생성된 유출재 및 노내재의 화학조성을 알아보기 위해 파장분산형 X-선 형광분석기(WD-XRF: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy, S4 Pioneer, Bruker, Germany)를 이용해 분석을 시행하였다. X-선 형광 분석법은 시료에 X-ray를 조사하여 원자에서 2차적으로 발생하는 X-ray를 검출하여 정성 및 정량 분석을 할 수 있는 분석 방법이다.

WD-XRF 분석을 위해 점토와 황동석은 열풍건조기에 건조시켰으며 유출재 및 노내재는 오염된 부분을 제거하기 위해 에탄올에 침적 시킨 후 초음파 세척기를 이용해 세척하였다. 이 후 열풍건조기에 충분히 건조시켰으며 건조된 시료는 분말화하여 전처리하였다.

3.2.2 미세조직

유출재 및 노내재는 미세조직 분석을 시행하였다. 미세조직 분석을 위해 시료를 일부 채취하였으며, 채취한 시료를 에폭시 수지로 마운팅 한 후 200, 400, 800, 1200, 1500, 2000, 4000mesh의 순서로 거친 연마를 시행한 뒤, 연마제(DP-suspension P 3 μ m, 1 μ m, Struers)로 미세연마를 시행하였다. 연마 후 시료는 금속현미경(Metallurgical Microscope, Leica, DM2500M)을 사용하여 미세조직을 관찰하였다.

또한 표면을 백금으로 코팅하여 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope, MIRA3, TESCAN, Czech)으로 미세조직 및 개재물을 관찰하였으며, 개재물의 성분은 에너지 분산형 분광계(EDS: Energy Dispersive Spectrometer, QUANTA300, BRUKER, Germany)를 이용하여 분석하였다.

4. 연구결과

4.1 화학조성

각 단계별로 채취한 시료의 화학조성을 알아보기 위해 WD-XRF 분석을 시행하였으며, 분석 결과는 <표 3>과 같다. 화학조성을 통해 황동석의 배소 작업이 잘 이루어졌는지 알아보았으며, 제련 실험 중 황동석으로부터 금속의 분리가 원활하게 이루어졌는지 알아보았다.

제련 재료인 황동석(No.2)을 분석한 결과, 구리 산화물은 20.93%이며 황산화물과 철산화물의 함량이 각각 35.99%와 20.24%로 높게 나오는 것을 확인할 수 있었다.

황동석에 다량으로 함유되어 있는 황 성분을 제거하기 위해 배소 작업을 시행하였으며, 배소 전·후 황동석의 화학조성 차이를 통해 배소 결과를 확인할 수 있었다. 배소 후의 황동석(No.3)은 SiO_2 가 24.41%로 배소 전보다 상당히 높게 나온 것을 확인할 수 있다. 이는 배소 전 혼합한 점토에 의한 결과로 보인다. 반면 SO_3 는 배소 전 35.99%, 배소 후 20.63%로 약 15%가 감소하였으나 배소 후에도 황 성분이 상당량 함유되어 있어 배소 작업이 제대로 이루어지지 않았음을 확인할 수 있다.

유출재 4점(No.4~7)과 노내재 1점(No.8)의 성분분석 결과를 통해 제련 과정이 원활하게 이루어졌는지 알 수 있다. SiO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO는 광석의 제련 과정에서 조재제 역할을 한다. 조재제는 슬래그의 유동성을 좋게 해주어 슬래그와 금속의 분리를 원활하게 한다. 또한 제련시 용융온도를 낮춰주어 작업이 쉽게 이루어질 수 있도록 하며 조재량이 높을수록 금속을 분리하는 작업이 원활하게 이루어졌음을 의미하게 된다.⁶⁾

WD-XRF 분석결과를 바탕으로 유출재 4점과 노내재 1점의 조재량 값을 계산

6) 황인호, 도의철, 장민성, 조남철, 조현경, 「중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서」 (충주: 국립중앙문화재연구소, 2014), 58-63.

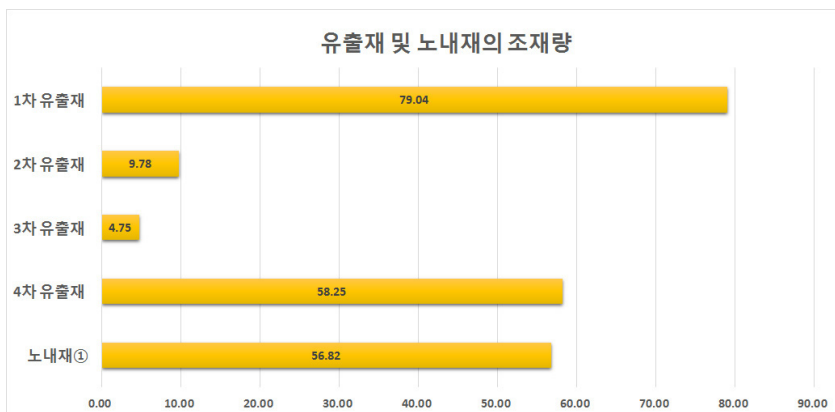
하여 <그림 9>에 나타내었다. 1차 유출재에서는 조재량이 79.04%로 상당히 높게 함유되어 있는 것을 확인할 수 있으며 비교적 금속의 분리가 원활하게 이루어졌을 것으로 추정된다. 반면 2차와 3차 유출재의 경우, 조재량은 각각 9.78%, 4.75%로 1차에 비해 상당히 낮은 것을 확인할 수 있으며 유출재 내에서도 구리산화물이 각각 33.5%, 33.9%로 높게 함유되어 있다. 철산화물의 경우에도 각각 23.5%, 25.97%로 상당량 함유되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 4차 유출재의 경우, 조재량은 58.25%로 2차와 3차에 비해 비교적 금속과의 분리가 안정적으로 이루어졌음을 알 수 있다. 철산화물과 구리산화물도 2차와 3차에 비해 낮게 함유되어 있다. 이를 통해 제련 실험 과정에서 초반과 후반에는 금속을 분리하는 작업이 원활하게 이루어졌으나, 중반에는 금속의 분리가 원활하지 못했음을 알 수 있다.

노내재의 경우, 조재량은 56.82%로 4차 유출재의 조재량인 58.25%와 유사하게 확인된다. 또한 철산화물과 구리산화물이 각각 14.97%, 11.07%로 4차 유출재와 유사하게 확인이 되고 있어, 큰 차이점이 없음을 확인할 수 있다.

1차와 4차 유출재, 노내재의 경우 SiO₂의 함량이 배소된 동광석보다 높게 나타나는데 이는 제련시 고온에 의해 노벽에 사용된 재료인 점토가 유리질화 되어 함유된 결과로 판단된다. 또한 CaO가 황동석에 비해 높게 확인되고 있는데 황동석을 제련할 때 인위적으로 조재제를 첨가하지 않았지만 연료로 장입한 목탄에 의해 유출재와 노내재에 함유된 것으로 보인다.

<표 3> 분석 시료의 WD-XRF 분석결과

No.	시료명	Chemical Composition(wt.%)										
		SiO ₂	FeO	SO ₃	CuO	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	TiO ₂	MnO
1	점토	67.47	6.07	-	-	20.00	-	2.95	1.46	0.38	1.04	0.08
2	황동석	7.64	20.24	35.99	20.93	1.83	4.32	0.30	1.03	-	0.06	0.12
3	배소황동석	24.41	23.09	20.63	13.31	4.89	2.05	1.20	0.56	-	0.19	0.14
4	유출재①	50.85	12.42	0.50	1.79	10.70	15.42	3.94	2.07	0.62	0.51	0.46
5	유출재②	5.07	23.5	31.48	33.57	1.070	3.38	1.13	0.26	-	0.03	0.22
6	유출재③	3.11	25.97	34.31	33.9	0.81	0.71	0.54	0.11	-	-	0.20
7	유출재④	41.08	13.44	11.97	11.01	8.06	7.82	3.74	1.29	0.43	0.38	0.26
8	노내재①	34.94	14.97	11.82	11.07	6.76	13.31	3.91	1.81	0.34	0.35	0.31



<그림 9> 유출재 및 노내재의 조재량($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}+\text{MgO}$)

4.2 미세조직

유출재와 노내재의 미세조직을 관찰하고 개재물의 성분 분석을 위해 금속현미경 및 SEM-EDS 분석을 시행하였다. 유출재의 분석결과는 <그림 10>, <표 4>와 같으며 노내재의 분석결과는 <그림 11>, <표 5>와 같다.

금속현미경으로 유출재(No 4~7)의 미세조직을 관찰한 결과, 갈색의 유리질 바탕에 구리로 추정되는 구형 입자가 다수 관찰되었으며 구리로 추정되는 구형의 입자 내부는 검정색과 회색, 갈색을 띠는 물질이 혼재되어 있는 것을 관찰할 수 있다. 유출재의 SEM-EDS 분석결과, 분석위치 4-1과 7-1은 금속현미경 사진에서 관찰되었던 갈색의 유리질 바탕으로 실리카, 칼슘, 철, 알루미늄, 마그네슘 성분이 확인된다. 이는 제련 과정에서 장입된 목탄, 황동석을 배소하는 과정에서 섞은 벗겼을 태운 재, 점토에 의한 성분으로 보인다. <표 4>의 분석위치 4-1과 7-1을 제외한 EDS 분석 결과는 구리로 추정되는 둥근 입자를 분석한 것이다. 분석 결과, 구리 이외에도 철산화물과 황산화물이 다량으로 함유되어 있는 것을 확인할 수 있다.

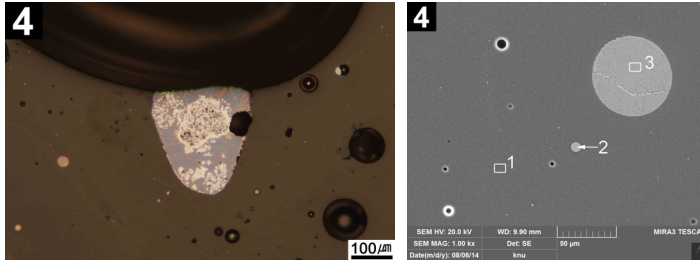
금속현미경으로 노내재(No.8~11)의 미세조직을 관찰한 결과, 갈색의 유리질

바탕에 구리로 추정되는 구형 입자가 다수 관찰된다. No. 8, 9는 구형 입자 내부에 침상의 조직이 관찰되며, No. 11은 바탕 조직에서 수지상 조직이 관찰된다. 구형의 구리로 추정되는 입자 내에서도 갈색, 검정색, 회색의 물질이 혼재되어 있는 것을 확인할 수 있다. 분석 위치 8-1, 10-4, 11-1은 유리질 바탕의 EDS 분석 결과이며 다량으로 함유된 실리카와 칼슘, 철, 알루미늄, 칼륨 등이 함께 검출되고 있다. 이는 실험 과정 중 첨가된 벗짚 재, 점토, 노벽 등의 재료에 의한 것으로 보인다. 8-2와 9-2, 10-1, 2, 3, 11-3은 금속현미경에서 구형의 구리 입자로 추정되는 물질을 분석한 것으로 분석결과 구리 외에도 철산화물과 황산화물이 다량으로 함유되어 있는 것을 확인할 수 있다.

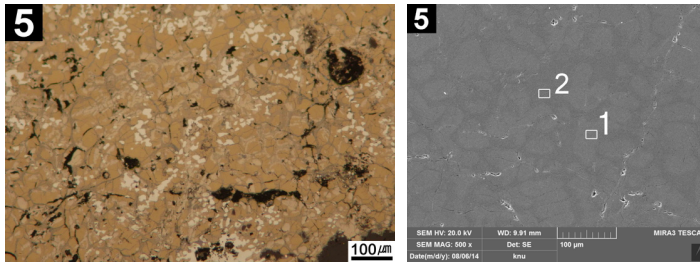
<표 4> 유출재 ①~④의 EDS 분석결과

No.	Point	Chemical Composition(wt.%)							
		SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CuO	SO ₄
4 유출재 ①	1	45.71	20.52	14.28	11.29	4.23	2.83	1.13	-
	2	0.59	-	1.23	-	-	-	66.21	31.98
	3	1.03	-	16.26	-	-	-	33.39	49.32
5 유출재 ②	1	-	-	20.47	-	-	-	28.02	51.52
	2	0.44	6.24	27.22	-	-	-	16.45	49.65
6 유출재 ③	1	-	-	13.97	-	-	-	39.03	47.00
	2	-	-	41.61	-	-	-	1.55	56.84
	3	-	-	10.57	-	-	-	70.51	18.91
7 유출재 ④	1	51.01	16.71	14.69	10.66	4.53	2.40	-	-
	2	-	-	26.01	-	-	-	25.02	48.97

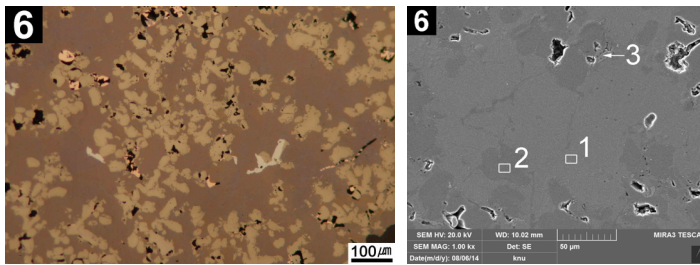
황동석을 이용한 제련 실험 및 부산물의 분석 연구



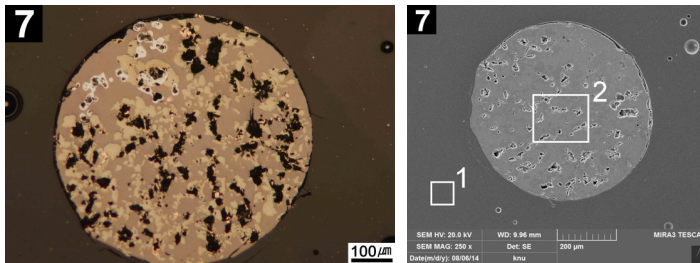
유출재 ①의 금속현미경 및 SEM image



유출재 ②의 금속현미경 및 SEM image

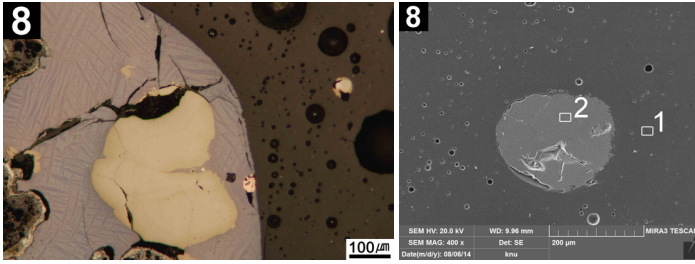


유출재 ③의 금속현미경 및 SEM image

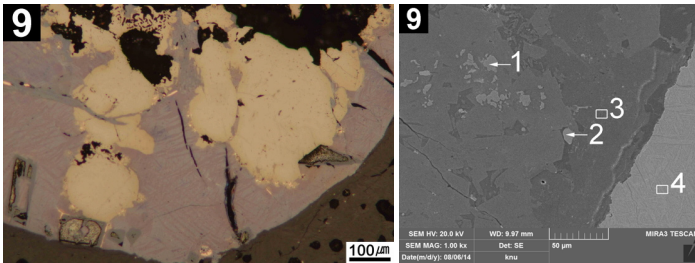


유출재 ④의 금속현미경 및 SEM image

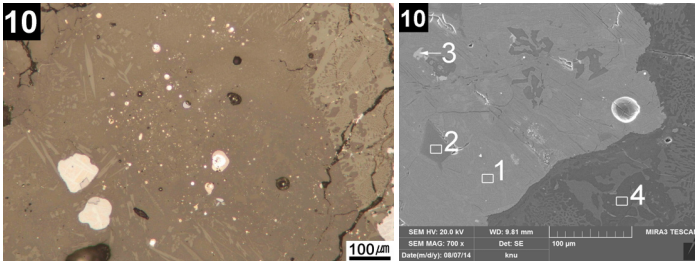
<그림 10> 유출재 ①~④의 금속현미경 및 SEM Image



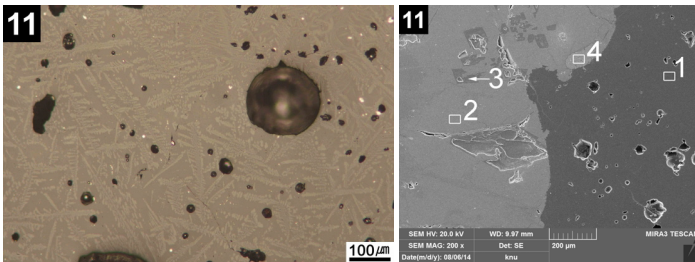
노내재 ①의 금속현미경 및 SEM image



노내재 ②의 금속현미경 및 SEM image



노내재 ③의 금속현미경 및 SEM image



노내재 ④의 금속현미경 및 SEM image

<그림 11> 노내재 ①~④의 금속현미경 및 SEM Image

<표 5> 노내재 ①~④의 EDS 분석결과

No.	Point	Chemical Composition(wt.%)							
		SiO ₂	CaO	FeO	Al ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CuO	SO ₄
8 노내재 ①	1	46.75	26.82	7.66	11.15	4.88	2.74	-	-
	2	0.68	-	10.58	-	-	-	44.44	44.30
9 노내재 ②	1	0.81	1.48	95.73	-	-	1.99	-	-
	2	0.43	0.59	38.66	-	-	-	4.39	55.94
	3	27.32	47.95	14.13	6.44	-	1.58	-	2.57
	4	0.64	-	6.63	-	-	-	45.07	47.65
10 노내재 ③	1	0.27	-	6.66	-	-	-	50.36	42.72
	2	-	1.17	71.96	-	-	-	16.95	9.93
	3	-	35.98	-	-	-	-	1.82	62.2
	4	45.34	2.02	3.67	22.22	25.81	-	-	0.95
11 노내재 ④	1	52.26	20.88	5.27	13.59	4.58	2.94	-	-
	2	-	-	10.44	-	-	-	42.18	47.38
	3	-	41.90	-	-	-	-	1.82	56.28
	4	0.91	-	5.60	-	-	-	72.85	20.65

5. 고찰 및 결론

황동석 제련 실험 과정은 제련 재료 준비, 제련로 축조, 황동석의 배소, 황동석의 제련, 제련로 해체 및 시료 채취로 세분하여 진행하였다. 황동석은 황 성분이 다량으로 함유되어 있어 제련 전 배소 작업을 시행하였다. 제련로는 일본에서 시행된 실험을 참조하여 축조하였으며, 좌·우 두 개의 송풍관을 설치하였다. 정면에는 탕구를 설치하여 수차례 슬래그를 배출하였다. 제련이 완료된 후에는 제련로 내부에서 생산물로 추정되는 노내재를 채취하였다.

황동석과 유출재 및 노내재의 WD-XRF 분석을 통해 황동석의 배소 작업이 잘 이루어졌는지 알아보았으며, 제련 실험 중 황동석으로부터 금속의 분리가 원활하게 이루어졌는지 알아보았다. 분석 결과, 황동석의 황 성분을 제거하기 위해 배소 작업을 시행하였으나 배소 전·후 황 성분 함량 차가 크지 않아 배소 작업이

제대로 이루어지지 않았음을 확인하였다. 황동석을 제련한 결과, 제련시 유출된 유출재는 1차와 4차에서 각각 조재량이 79.04%, 56.82%로 금속의 분리가 안정적으로 이루어진 것으로 보인다. 그러나 중간 단계인 2차와 3차에서는 조재량이 10%도 넘지 않아 금속의 분리가 제대로 이루어지지 않았음을 알 수 있다.

유출재와 노내재의 미세조직을 관찰하고 개재물의 성분 분석을 위해 금속현미경 및 SEM-EDS 분석을 시행한 결과, 유출재와 노내재 모두에서 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 9점의 분석시료는 모두 유리질 바탕에 밝은 색의 구리로 추정되는 물질이 확인되었으며 EDS를 통해 구리로 추정되는 물질의 성분을 측정한 결과, 구리와 철, 황이 혼합되어 있는 산화물질로 확인되었다. 황동석은 배소, 매트 형성, 매트의 배소, 환원, 슬래그 형성 등의 과정을 거쳐야만 동을 얻을 수 있다. 유출재 및 노내재의 SEM-EDS 분석결과, 구리로 추정되는 물질은 모두 구리와 철, 황이 혼합되어 있는 산화물질이었으며, 이는 황동석의 제련 과정 중 배소 과정을 거친 후, 매트가 형성된 결과로 보인다. 황화동 광물인 황동석(CuFeS_2)은 산화동과는 달리 배소, 매트 형성, 매트의 배소, 환원, 슬래그 형성 등의 복잡한 과정을 거쳐야 동을 얻을 수 있다. 각 과정에서의 화학식은 다음과 같다.⁷⁾

- ① Dead Roasting: $\text{CuFeS}_2(\text{Chalcopyrite}) + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{FeO} + \text{CuO} + 2\text{SO}_2$
- ② Partial Roasting: $4\text{CuFeS}_2 + 7\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{CuS} + 4\text{SO}$
- ③ Matting: $\text{CuFeS}_2 + 5\text{O}_2 + 2\text{FeS}_2(\text{pyrite}) \rightarrow \text{FeS} + \text{CuS} + 2\text{FeO} + 4\text{SO}_2(\text{Matte})$
- ④ Matte Roasting: $\text{CuS} + \text{FeS} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{CuO} + \text{FeO} + 2\text{SO}_2$
- ⑤ Reduciton: $\text{CuO} + \text{CO} \rightarrow \text{Cu} + \text{O}_2$
- ⑥ Slagging: $2\text{FeO} + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$
- ⑦ Refining: $2\text{Fe}(+ \text{Sb, As, etc.}) + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{FeO}$

7) Hans-Gert Bachmann, *The Identification of Slags from Archaeological Sites* (Left Coast Press, 1982).

권혁남, “고대 동제련에 대한 연구: 경주 동천동 유적출토 동슬래그를 중심으로,” (석사학위논문, 국민대학교 대학원, 2001), 2-7.

황동석 제련 실험을 통해 얻어진 유출재와 노내재의 구리 추정 입자는 구리와 철, 황이 혼합되어 있는 산화물질이었으며, 이는 황동석의 제련 과정 중 배소 과정을 거친 후, 매트가 형성된 결과로 보인다. 따라서 동을 얻기 위해서는 매트의 배소, 환원, 슬래그 형성 등의 추가적인 공정이 필요하다.

<참고문헌>

- 김장석. “청동기 시대.” 『한국 고고학 강의』. 서울: 사회평론, 2007. 74-105.
- 권혁남. “고대 동제련에 대한 연구: 경주 동천동 유적출토 동슬래그를 중심으로.” 석사학위논문. 국민대학교 대학원. 2001.
- 노태천. 『한국고대 야금기술사 연구』. 서울: 학연문화사, 2000.
- 윤용현. “청동유물의 구조와 복원기술연구.” 박사학위논문. 고려대학교 대학원. 2013.
- 이난영. 『한국 고대의 금속공예』. 서울: 서울대학교 출판문화원, 2012.
- 정광용, 윤용현, 이현상. 『문화재복원제작기술』. 서울: 서경문화사, 2008.
- 황인호, 도의철, 장민성, 조남철, 조현경. 『중원지역 제철유적 출토유물의 자연과학적 분석보고서』. 충주: 국립중원문화재연구소, 2014.
- 美東町教育委員會. 『古代銅製鍊復元實驗報告書 - 第21回國民文化祭やまぐち 2006: シンポジウム.』 『文化資源の活用』. 美東町: 美東町教育委員會, 2006.
- Hans-Gert Bachmann. *The Identification of Slags from Archaeological Sites*. Left Coast Press, 1982.

